

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179823

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 F 1/04				
C 0 9 D 11/02	P T J			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-250941
(22) 出願日	平成6年(1994)10月17日
(31) 優先権主張番号	P 4 3 3 5 4 2 6 : 2
(32) 優先日	1993年10月18日
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)

(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(72) 発明者	アルベルト・ベンダー ドイツ連邦共和国、55130 マインツ、ヘ ンリーー・モイザントー ストラーセ、16
(74) 代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54) 【発明の名称】 改善された貯蔵安定性を有するオフセット印刷インキのための自己ゲル化性バインダー

(57) 【要約】

【目的】 空気中で固体として少なくとも3ヶ月間貯蔵した後になお鉱油 (沸騰範囲 240~270 °C、アニリン点 72°C) 中で濁りのない自己ゲル化性溶液を形成する、フェノール樹脂で変性された油溶性の天然樹脂酸エステルより成る、改善された貯蔵安定性を有するオフセット印刷インキのための自己ゲル化性バインダー

【構成】 上記エステルは、天然樹脂または天然樹脂酸；オキシ化合物に関して単一または多官能性である単一または多環フェノール類；アルデヒド類またはアルデヒドアセタール類；少なくとも2つの水酸基を持つアルコール； α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物； $C_1 \sim C_{80}$ カルボン酸またはカルボン酸エステルより成る各物質群の各々の群から選ばれた少なくとも1種類の化合物をマグネシウム化合物の存在下に100~300 °Cの範囲内の温度で、共留剤による反応水の連続的共沸留去下に反応させることによって製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 空気中で固体として少なくとも3ヶ月間貯蔵した後でもなお鉱油（沸騰範囲240～270℃、アニリン点72℃）中で濁りのない自己ゲル化性溶液を形成する、フェノール樹脂で変性された油溶性の天然樹脂酸エステルであって、該エステルが以下の物質群；

- A) 天然樹脂または天然樹脂酸、
- B) オキシ化合物に関して単官能性または多官能性である単環または多環のフェノール類、
- C) アルデヒド類またはアルデヒドアセタール類、
- D) 少なくとも2つの水酸基を持つ脂肪族一、脂環式—または芳香脂肪族アルコール類
- E) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物および

F) 100gのカルボン酸またはカルボン酸エステル当たり50g（沃素）より少ない沃素価を有する $C_1 \sim C_{80}$ カルボン酸またはカルボン酸エステル、の各々の群から選ばれた各々少なくとも1種類の化合物および場合によっては

G) エチレン性不飽和炭化水素樹脂の物質群の化合物を、

H) マグネシウム化合物の存在下に100～300℃の範囲内の温度で、共留剤による反応水の連続的共沸留去下に反応させることによって製造できるものであることを特徴とする、上記フェノール樹脂で変性された油溶性の天然樹脂酸エステル。

【請求項2】 空気中での6ヶ月の貯蔵期間の後に豆粒大の大きさに粉碎した樹脂が鉱油（沸点範囲240～270℃、アニリン点72℃）に溶解しそして40重量%濃度溶液で23℃に冷却した後に、濁ったりまたは分離したりせずそして1秒当たり1～10の角速度で2以下の動的損失率（ $\tan \delta$ ）を示すゲルを形成する、請求項1に記載のフェノール樹脂変性された天然樹脂酸エステル。

【請求項3】 請求項1に記載のフェノール樹脂変性された天然樹脂酸エステルを製造する方法において、20～80重量%の物質群A)の内の天然樹脂または天然樹脂酸、1～45重量%の物質群B)の内のフェノール成分、1～20重量%の物質群C)の内のアルデヒド成分またはアルデヒドアセタール類——（但し、物質群B)およびC)のアルデヒド—またはフェノール成分は全部または一部、好ましくは65重量%までを物質物質群B)およびC)の化合物から別に製造された縮合生成物に変えることができ——、1～20重量%の物質群D)の内のポリオール成分、1～10重量%の物質群E)の内の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物、0.1～30重量%の物質群F)の内の $C_1 \sim C_{80}$ カルボン酸またはカルボン酸エステル、0～30重量%の物質G)の内の炭化水素樹脂成分、および0.01～5重量%（MgOとして計算して）の物質群H)のマグ

ネシウム化合物を、0.01～20重量%の不活性共留剤と一緒に反応させる（但し各重量%は使用される成分A)～H)の全体量を基準とする）ことを特徴とする、上記方法。

【請求項4】 成分F)として15g（沃素）/100g（カルボン酸またはカルボン酸エステル）の沃素価を有する脂肪族 $C_3 \sim C_{30}$ カルボン酸またはカルボン酸エステルを使用する、請求項3に記載のフェノール樹脂変性された天然樹脂酸エステルの製造方法。

10 【請求項5】 成分F)としてココナット油、コブラバターまたは水素化コブラバターを用いる請求項4に記載のフェノール樹脂変性された天然樹脂酸エステルの製造方法。

【請求項6】 最初に物質群A)、B)、C)、H)および場合によってはG)の各々の群が選ばれた各々少なくとも1種類の化合物を100～250℃の温度および1～10barの圧力で互いに反応させ、物質E)の内の化合物を100～250℃の温度範囲内で反応混合物に添加し、次いで物質群D)の内の化合物を添加しそして更に物質群F)の内の化合物を反応工程の所望の何れかの時点で使用しそして反応水を230～260℃の反応温度で共留剤により連続的に共沸留去する、請求項3に記載のフェノール樹脂変性された天然樹脂酸エステルの製造方法。

【請求項7】 オフセット印刷および凸版印刷のための印刷インキにおいて請求項1に記載のフェノール樹脂変性された天然樹脂酸エステルを用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【産業上の利用分野】 本発明は、カルボン酸またはそのエステルおよびフェノール樹脂で変性されており、鉱油および亜麻仁油に溶解した自己ゲル化性溶液を形成しそして改善された貯蔵安定性を有する油溶性天然樹脂酸エステル、並びにこれを、天然樹脂、フェノール類、アルデヒド類、カルボン酸類またはそのエステル類、マグネシウム化合物、エステル化剤および変性剤から製造する方法およびそれをオフセット印刷インキの為のバインダー樹脂として使用することに関する。

【0002】

40 【従来技術】 天然樹脂と、それと α 、 β -オレフィン不飽和カルボン酸またはその酸無水物、単環式—または多環式フェノール類、アルデヒド類またはアルデヒドアセタール類、および多価アルコール類との反応生成物との混合物から脂肪酸化合物およびエチレン性不飽和炭化水素樹脂を用いてまたは用いずにオフセット印刷インキのための自己ゲル化性バインダー樹脂を製造することは既に公知である。この反応を成功させるための必須事項は、重縮合反応の触媒作用をするマグネシウム化合物を用いることおよび生ずる反応水を共沸留去することである（ヨーロッパ特許出願公開第548, 506号明細

書)。

【0003】使用される成分の中に植物性油が含まれることが特に重要である。何故ならばこの場合には生成物が、取扱いを容易にする低い融点粘度を有しているからである。この関係で使用される油は、100gの油当たり50～150g(沃素)の沃素価を有する半乾性油および乾性油である。上記の生成物は例えば脂肪酸化合物として不飽和大豆油を用いたものである。しかしながらこのもので製造された樹脂は空気に曝した時に貯蔵時に安定性が無くなるという欠点を有している。最高で8週間の後に、このものは鉱油にも亜麻仁油にも経時変化によって全く溶解しないほどに既に变化して、溶液のゲル構造が弱くなっているかまたは全く存在しなくなる。これは、実地において使用することを非常に困難にするかまたは全く不可能とする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】それ故に本発明の課題は、空気に曝しても長期間にわたり安定なままでありそしてゲル構造を残したままで鉱油および植物油に溶解する自己ゲル化性合成樹脂を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、驚くべきことに、これらの性質を有する合成樹脂が、オフセット印刷インキのための自己ゲル化性バインダー樹脂の公知の製法のための縮合反応において、100gのカルボン酸またはカルボン酸エステル当たり50g(沃素)より少ない沃素価の $C_1 \sim C_{80}$ カルボン酸またはカルボン酸エステルを含有することによって得られることを見出した。

【0006】従って本発明は、空気中で固体として少なくとも3ヶ月間貯蔵した後でもなお鉱油(沸騰範囲240～270℃、アニリン点72℃)中で濁りのない自己ゲル化性溶液を形成する、フェノール樹脂で変性された油溶性の天然樹脂酸エステルであって、該エステルが以下の物質群；

- A) 天然樹脂または天然樹脂酸、
 - B) オキシ化合物に関して単官能性または多官能性である単環または多環のフェノール類、
 - C) アルデヒド類またはアルデヒドアセタール類、
 - D) 少なくとも2つの水酸基を持つ脂肪族、脂環式または芳香脂肪族アルコール類
 - E) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物および
 - F) 100gのカルボン酸またはカルボン酸エステル当たり50g(沃素)より少ない沃素価を有する $C_1 \sim C_{80}$ カルボン酸またはカルボン酸エステル、の各々の群から選ばれた各々少なくとも1種類の化合物および場合によっては
 - G) エチレン性不飽和炭化水素樹脂
- の物質群の化合物を、
- H) マグネシウム化合物

の存在下に100～300℃の範囲内の温度で、共留剤による反応水の連続的共沸留去下に反応させることによって製造できるものであることを特徴とする、上記フェノール樹脂で変性された油溶性の天然樹脂酸エステルに関する。

【0007】物質群A)～H)の化合物群の内の有利に使用される化合物には以下のものがある：

- A) 天然樹脂または天然樹脂酸、特にロジン、ウッドロジン、トール樹脂およびいずれかの出所の不均化された、部分的に水素化されたまたは二量体化された天然樹脂；
 - B) 単環式または多環式フェノール類、好ましくはオキシ化合物に対して多官能性であるもの、特に好ましくはベンゼン環上のフェノール水酸基に対してオルトまたはパラ位の1つまたは2つが反応性でありそしてアルデヒドが付加し得る特に好ましくは単環式および特に二官能性フェノール、例えばフェノール、($C_1 \sim C_{12}$)-アルキルフェノール類、アリールまたはアルキルフェノール類、クレゾール類、1, 3, 5-キシレノール類、イソプロピルフェノール、p-第三ブチルフェノール、アミルフェノール、オクチルフェノールおよびニルフェノール、ジフェニロールプロパン、フェニルフェノール、クミルフェノールおよびフェノール類とエチレン性不飽和モノマー、好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエンおよびシクロペンタジエンとの付加生成物；
 - C) アルデヒド類またはアルデヒドアセタール類、好ましくは脂肪族($C_1 \sim C_7$)-アルデヒド類、特に種々のモノマー、オリゴマーおよびポリマーの状態のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびイソブチルアルデヒドおよび更にベンズアルデヒド、フルフラールおよびグリオキサール；
 - D) フェノール樹脂と天然樹脂または天然樹脂酸との反応生成物をエステル化するための少なくとも2つの水酸基を有しているエステル化剤、好ましくは多価脂肪族アルコール、特に二価アルコール、例えばグリコール類または三価アルコール、例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパンおよびグリセロール、または四価アルコール、例えばペンタエリスリトール、または五価アルコール、例えば二量体化したトリメチロールプロパン、または六価アルコール、例えば二量体化したペンタエリスリトール、特に好ましくはグリセロール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトール；
 - E) α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物、好ましくは炭素原子数3～22の脂肪族カルボン酸、特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸およびアクリル酸、特に好ましくは無水マレイン酸；
 - F) 100gのカルボン酸またはカルボン酸エステル
- 50 当たり50g(沃素)より少ない沃素価の $C_1 \sim C_{80}$ カ

ルボン酸またはカルボン酸エステル、好ましくは $C_3 \sim C_{30}$ のカルボン酸、例えば酪酸、イソノナン酸、ドデカン酸、パーサテック酸、ヒドロキシステアリン酸、特に完全にまたは部分的に水素化されていてもよいモノマーの、二量体のおよび三量体の脂肪酸、またはカルボン酸エステル、例えば上記酸のエチルエステルまたはグリセロールエステル、ココナット油、コブラバター (copra butter) または水素化コブラバター、パーム油、シアバター (dika butter)、シナ脂、木ろうまたはエポキシ化大豆油、好ましくは100gのカルボン酸当たり30gより下、特に15gより下の炭素価のカルボン酸エステル、例えば飽和脂肪酸と多価アルコールとのエステル、特にグリセロールとのエステル、水素価コブラバターとのエステルが特に有利である；

G) 樹脂変性のためのエチレン性不飽和炭化水素樹脂、好ましくはエチレン性のモノ不飽和のおよび/またはポリ不飽和の $C_5 \sim C_9$ -炭化水素、特にイソプレン、シクロペンタジエン、インデン、クマロンおよびスチレンより成る群からのもの、またはエチレン性不飽和炭化水素樹脂と物質群A)のうちの化合物とのコポリマー；

H) マグネシウム化合物、特に酸化物または水酸化物または有機酸との塩、特に炭酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、蟻酸塩および蓚酸塩。

【0008】本発明は成分A)~H)を反応させることによってフェノール樹脂で変性した油溶性の天然樹脂酸エステルの製造方法にも関する。この関係において、使用する成分A)~H)の全量を基準とする個々の成分の割合は、20~80重量%、好ましくは30~75重量%、特に35~60重量%の物質群A)の天然樹脂または天然樹脂酸、1~45重量%、好ましくは15~40重量%、特に20~35重量%の物質群B)のフェノール成分、および1~20重量%、好ましくは3~10重量%、特に5~8重量%の物質群C)のアルデヒド類またはアルデヒドアセタール類〔但し、フェノール成分B)とアルデヒド成分C)とのモノマー比は1:0.9~1:4.5、特に1:1~1:2.5の範囲内にあるのが好ましい。〕、所望の場合には物質群B)およびC)のアルデヒド成分またはフェノール成分の全部または一部——好ましくは65重量%まで——を物質群B)およびC)の成分の化合物から別に製造されたフェノールレゾールまたはノボラックの状態の縮合生成物に替える、1~20重量%、好ましくは3~15重量%、特に好ましくは4~10重量%の物質群D)のポリオール成分、用いる天然樹脂または天然樹脂酸を基準として0.1~10重量%の物質群E)の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物、0.1~30重量%、好ましくは3~15重量%、特に5~10重量%の物質群F)の $C_1 \sim C_{80}$ カルボン酸またはカルボン酸エ

ステル、0~30重量%、好ましくは1~25重量%、特に好ましくは2~10重量%の物質群G)の炭化水素樹脂成分および0.01~5重量%、好ましくは0.3~3重量%、特に0.4~0.8重量% (MgOとして計算して)の物質群H)のマグネシウム化合物である。

【0009】生じる反応水の共沸蒸留のためには、成分A)~H)の全量を基準として0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%の不活性共留剤を添加する。使用する不活性の共留剤は好ましくは100℃より下の大気圧沸点を有する飽和の脂肪族—または芳香族炭化水素、例えばアルカン類および好ましくはヘキサンまたはデカン、脂肪族炭化水素の混合物、例えばペトロリウムスピリットまたは相応する鉱油留分とトルエンまたはキシレンとの混合物が特に有利である。

【0010】各成分は溶液状態でまたは好ましくは無溶媒で100~300℃、好ましくは110~280℃、特に好ましくは140~260℃の温度範囲で反応させる。この目的のためには用いる全ての成分の全混合物を反応させるかまたは個々の成分を最初に導入しそして残りの成分を反応の間に配量供給する。

【0011】反応は、物質群A)の天然樹脂または天然樹脂酸を物質群E)の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物と好ましくは130~190℃の温度範囲内で反応させ、次に物質群B)のフェノール成分、物質群C)のアルデヒド成分とまたはフェノールおよびアルデヒドを完全にまたは部分的に交換しそして公知の方法によってフェノール類とアルデヒド類とから塩基性触媒の存在下に50~160℃、好ましくは60~100℃の温度で常圧または高めた圧力のもとで別々に製造された縮合生成物と混合しそして物質群D)のポリオール成分、物質群F)の $C_1 \sim C_{80}$ カルボン酸またはカルボン酸エステル、および場合によっては物質群G)の炭化水素樹脂成分とおよび物質群H)のマグネシウム化合物と混合しそしてこの混合物を最初に100~160℃、好ましくは110~160℃の温度で好ましくは1~10 bar、特に1~5 barの圧力のもとで反応させるようにして実施するのが有利である。別々に製造したフェノール-ホルムアルデヒド縮合生成物を使用する場合、大気圧を使用することができる。

【0012】フェノール成分B)とアルデヒド成分C)との縮合生成物をその場で製造する場合には、上記の方法と異なる反応工程が特に好ましい。何故ならばこの方法では最初の段階で、物質群A)の天然樹脂または天然樹脂酸、物質群C)のアルデヒド成分、物質群H)のマグネシウム化合物および場合によっては物質群G)の炭化水素樹脂H)を100~260℃、好ましくは110~160℃の温度で1~10 bar、好ましくは1.5~5 barの圧力で反応させる。次に得られる混合物を物質群E)の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物と100~250℃、好ましくは16

0~200℃の温度範囲内で反応させる。次いで物質群D)のポリオール成分を添加する。この方法では物質群F)のカルボン酸成分を反応順序の何れかの時点で使用することができ、例えば正に反応の初めにまたは場合によってはアルコールを添加した後で初めて使用することができる。

【0013】次に反応混合物を190~300℃、好ましくは230~260℃の温度に加熱し、そして反応温度で水の共沸蒸留のための共留剤として作用し得る不活性有機溶剤を反応混合物に添加する。この場合には生じる反応水を反応混合物から共沸蒸留によって連続的に除く。共留剤は好ましくは水分離器を通して循環するのが有利である。共沸蒸留は、反応水の形成が終了するまで連続する。得られる樹脂は50mg (KOH)/g (樹脂)より小さい、好ましくは30mg (KOH)/g (樹脂)より小さい酸価を有している。次に共留剤を蒸留によって除き、その際に常圧で出発しそして最後に1000~0.1mbar、特に200~50mbarの減圧状態でおよび300℃まで、好ましくは280℃までの温度で行う。反応混合物を室温に冷却し、フェノール樹脂で変性した天然樹脂酸エステルが好ましくは固体樹脂として得られる。

【0014】本発明の合成工程における縮合反応の進行は反応混合物の酸価によって監視する。例えば、慣用の方法で測定される樹脂混合物の酸価は、初めに200mg (KOH)/g (樹脂)までであるのが好ましい。反応が進行しそして水を共沸蒸留去する時に、酸価は進行的に低下しそしてエステル反応を、本発明の反応が所望の最終状態に達するまで継続しそして酸価が50mg (KOH)/g (樹脂)より小さい値、好ましくは30mg (KOH)/g (樹脂)より小さい値に低下する。この後に、共留剤を反応混合物から蒸留によって、最終段階で減圧下に蒸留によって除く。多くの場合、共留剤が問題なく最終生成物中に溶解しておりそしてその最終生成物の用途に妨害または害を及ぼさない場合には、その共留剤またはその一部を最終生成物中に残すのが有利であり得る。高い融点の非常に高分子量の樹脂の場合に共留剤を残すのが有利であり得る。かかる処理によって、熔融粘度および融点が低下しそして鉱油中へのより迅速な溶解性が与えられるように加工性が著しく改善される場合に有利であり得る。他方、樹脂溶融物に鉱油を添加することも可能である。これは液状樹脂/鉱油-ワニスを経て固体樹脂から溶液とする多くの可能性をもたらす。更に実際の反応の間または好ましくは後で、相容性を最適化する目的で別の化合物を添加することも可能である。適する化合物の例にはモノマーまたはオリゴマー、例えばロジン、ロジンエステル、スチレンまたはポリマー、例えばフェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル、ポリスチレンまたはそれらの混合物がある。

【0015】異なる出所の天然樹脂は組成が相違するの

で、得られる生成物特性が例えば粘度に関して相違し得る。しかしながら調製は個々の成分の濃度を僅かに変えることによって個々の天然樹脂に適合し得る。

【0016】本発明の樹脂の分子量は、樹脂をテトラヒドロフラン (THF) に溶解した樹脂溶液を透過測定装置においてポリスチレン-ホームを用いてゲルパーミッシュン・クロマトグラフィーによって公知の方法で測定できる。得られる測定結果から、本発明の樹脂の平均分子量 (重量平均 M_w) は、好ましくは5000より大きく、上限はない。しかし平均分子量 M_w は好ましくは5000~100,000、特に8000~50,000の範囲内であるのが有利である。

【0017】本発明の樹脂は特に有利である鉱油への相容性を有している。本発明の樹脂の鉱油相容性および鉱油への透明溶解性を測定するために、いずれの場合にも標準的鉱油 (沸点範囲240~270℃、アニリン点72℃) に180℃で溶解して40重量%濃度の透明な樹脂溶液を得、この溶液を23℃に冷却し、次に攪拌下に、濁りが発生 (曇り点) するまで同じ鉱油で滴定する。曇り点での1重量部の樹脂と溶液中に存在する鉱油x重量部の比を、相容性または完全溶解最終点と呼ぶ。この樹脂は3~5重量部の鉱油に対して1重量部の樹脂の範囲において濁りまたは分離の現象を示さないのが好ましい。ここで使用される標準的試験油 (Haltermann社の鉱油PKW F4/7: 沸点範囲240~270℃、アニリン点72℃) 以外の鉱油を使用する場合には、鉱油相容性について測定される数値は異なり得る。

【0018】ゲル構造の目安である粘弾性を測定するために、鉱油中で自己ゲル化性である本発明のフェノール樹脂変性天然樹脂酸エステルを最初に、試験用油としての上記の鉱油と180℃で30分の間、1:1.5の樹脂/鉱油-重量比で混合し、室温に冷却して鉱油中40重量%濃度樹脂溶液からゲルを形成することによってゲルに転化し、そして振動回転粘度計 (Haake社のRV20/CD100型、PK20測定装置を備えている) で23℃にて10°の振れ角度および0.05~5 Hzの掃引度数 (frequency sweep) にて動的損失率 ($\tan \delta$) を測定する。1~10秒当たりの角速度範囲内で測定される値は3より下、好ましくは2より下、特に1.5より下である。ここで使用される試験用油以外の鉱油または他の測定条件を用いる場合には測定される $\tan \delta$ は僅かに変わり得る。

【0019】貯蔵安定性を測定するために、樹脂を機械的に豆粒大に粉碎しそして空気中で板の上で貯蔵する。次に、樹脂が鉱油に溶解する容易さおよび得られるゲルの濃度を、貯蔵時間の関数として、上記の方法によって測定する。フェノール樹脂変性された本発明の油溶性の天然樹脂酸エステルは、空気中で少なくとも3ヶ月、好ましくは少なくとも6ヶ月、特に好ましくは少なくとも

8ヶ月の期間にわたって固体として貯蔵した後に上記の動的損失率を有する濁りのない自己ゲル化性溶液を形成する。

【0020】更に本発明は、本発明の樹脂をバインダー樹脂として、特にゲル状ワニスとしてゲル状で非常に有利に使用できるオフセット印刷および凸版印刷のための印刷インキ中のバインダー樹脂として使用することである。

【0021】

【実施例】本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

比較例1

バインダー樹脂を公知の方法、ドイツ特許出願公開第4, 136, 316号明細書の実施例2に従って製造する。

【0022】天然樹脂または天然樹脂酸とも呼ばれる527gの市販のロジン（ワニス）を攪拌機、温度計、滴加ロート、還流冷却器および供給管を備えた加熱可能な2リットルの多首フラスコ中で溶融し、28.3gの無水マレイン酸を160℃の温度の樹脂溶融物中に配量供給する。確実に発熱反応が静まった後に、反応混合物を更に1時間、160℃に維持する。次に308gのノニルフェノール、111gの大豆油（ワニス価：130g（ワニス）／100g（油））、74.2gのペンタエリスリトールおよび、30ミリリットルのキシレンに懸濁させた6.4gの酸化マグネシウムを混合物に160℃で滴加し、温度を110℃に低下し、78gのパラホルムアルデヒドを添加しそして混合物を110℃で1時間攪拌する。この後に温度を20分に渡って130℃に高め、そしてフェノールレゾールが水の除去下に生じ始める。反応温度を更に2時間の間、130℃に維持し、その後に還流冷却を共沸水分離器と組合せ、後者にキシレンを供給し、縮合反応で生じる水を共沸蒸留によって反応混合物から抽出しそして除く。次いで反応温度を4時間にわたって連続的に250℃まで高めそして水を、もはや水が生じなくなるまで共沸蒸留によって除き続けそして反応混合物が23mg（KOH）／g（反応混合物）の酸価に達する。次いで共留剤は反応混合物から同じ温度で蒸留によって除き、最後に30分の間に60mbarの減圧状態とする。減圧蒸留が終了した時に、反応混合物を室温に冷却する。962gの固体バインダー樹脂が、粉末化できそして126℃の融点を有するガラス質の固化溶融物として得られる。5部の上記鉱油に1部の樹脂を溶解した溶液は安定な透明溶液であり、それ故にその相容性は1：5より良い。ゲルパーミッションクロマトグラフィーによって測定した時の平均分子量は48,700である。製造のための反応時間は16時間である。

【0023】ゲルを製造するために、樹脂を30分にわたって240～270℃の沸点範囲および72℃のアニリン点を有する鉱油に40重量%の濃度で溶解する。溶

液を室温に冷却した後に、1.4のtanδ値を有する固体の安定なゲルが生じる。

【0024】鉱油でのゲル形成実験を2ヶ月後に空気中に貯蔵した樹脂で繰り返す。上記の溶解条件のもとでこの樹脂は完全には溶解しない。室温に冷却した後にゲルを形成しない不均一混合物が得られる。その不均一組成のために、混合物は本発明に従って使用できない。

【0025】実施例1

大豆油（ワニス価：130g（ワニス）／100g（油））を60gの水素化されたコブラバター（ワニス価：5g（ワニス）／100g（油））に替えて、比較例1と同様に実施する。120℃の融点を有する918gの固体樹脂が得られる。5部の上記の鉱油に1部の樹脂を溶解した溶液は安定な透明溶液であり、それ故にその相容性は1：5より多い。ゲルパーミッションクロマトグラフィーによって測定した時の平均分子量は35,700である。製造のための反応時間は16時間である。

【0026】比較例1に示した条件のもとで鉱油に溶解した後に、1.5のtanδ値を持つゲルが得られる。

20 空気中で6ヶ月貯蔵した後でさえ、この樹脂は残留物を残すことなく上記の条件のもとで溶解し、1.5のtanδ値を持つ安定なゲルを形成する。この樹脂はオフセット印刷インキの製造に非常に適している。

【0027】実施例2

コブラバターを50gのイソノナン酸（ワニス価：1g（ワニス）／100g（油））に替えそして追加的に10gのグリセロールを用いて、実施例1と同様に実施する。16時間の反応時間の後に135℃の融点を有し、上記の鉱油中に5部の鉱油に対して1部より多い相容性を有する樹脂が得られ、これは1.5のtanδ値を持つゲルを形成する。

【0028】空気中で8ヶ月貯蔵した後でさえ、この樹脂は残留物を残すことなく上記の条件のもとで溶解し、1.5のtanδ値を持つ安定なゲルを形成する。この樹脂はオフセット印刷インキの製造に非常に適している。

【0029】実施例3

コブラバターを57gのステアリン酸（ワニス価：1g（ワニス）／100g（油）より小さい）に替えそして追加的に6gのグリセロールを用いて、実施例1と同様に実施する。16時間の反応時間の後に125℃の融点を有し、上記の鉱油中に5部の鉱油に対して1部より多い相容性を有する樹脂が得られ、これは1.6のtanδ値を持つゲルを形成する。

【0030】空気中で8ヶ月貯蔵した後でさえ、この樹脂は残留物を残すことなく上記の条件のもとで溶解し、1.6のtanδ値を持つ安定なゲルを形成する。この樹脂はオフセット印刷インキの製造に非常に適している。

【0031】実施例4

11

467g のロジン、60g の市販の炭化水素樹脂、28g の無水マレイン酸、60g の水素化したコブラバター、308g のノニルフェノール、74g のペンタエリスリトール、6g の酸化マグネシウムおよび78g のパラホルムアルデヒドを反応させて使用する。127℃の軟化点を有する1,320g の固体樹脂が得られる。これは比較例1に記載の条件のもとで鉱油に溶解し、1.3の $\tan \delta$ 値を有するゲルをもたらす。

【0032】空气中で6ヶ月貯蔵した後でさえ、この樹脂は残留物を残すことなく上記の条件のもとで溶解し、1.3の $\tan \delta$ 値を持つ安定なゲルを形成する。この樹脂はオフセット印刷インキの製造に非常に適している。

【0033】実施例5

攪拌機を備えた加熱可能なオートクレーブ中に、467g のロジンを60g の市販の炭化水素樹脂と一緒に溶解する。308g のノニルフェノール、6g の酸化マグネシウムおよび、110℃で、78g のパラホルムアルデヒドをこの熔融物に添加する。次いでオートクレーブを密封しそして140℃の温度にして、3barの圧にす

12

る。2時間後にオートクレーブを圧力開放しそして上昇冷却器と組合せそして水を留去しながら熔融物を160℃にする。この温度で28g の無水マレイン酸を、高粘性と成った熔融物を30分にわたって攪拌して均一化した後に、添加する。次いで180℃に加熱しそして74g のペンタエリスリトールおよび次いで60g の水素化コブラバターを攪拌下に導入する。次いで反応温度を250℃に上げ、230℃から生じる反応水を共留剤としてのキシレンを用いて水分離器で留去する。23mg (KOH) / g (樹脂) の酸価が達成された時に、共留剤を最後の段階に60mbarでの減圧下に30分の間、留去することによって反応を終了しそして固体樹脂を単離する。比較例に示した条件のもとで鉱油に溶解して、1.2の $\tan \delta$ を有するゲルを得る。

【0034】空气中で6ヶ月貯蔵した後でさえ、この樹脂は残留物を残すことなく上記の条件のもとで溶解し、1.2の $\tan \delta$ 値を持つ安定なゲルを形成する。この樹脂はオフセット印刷インキの製造に非常に適している。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-179823

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

1.

C09F 1/04
C09D 11/02

ication number : 06-250941

(71)Applicant : HOECHST AG

of filing : 17.10.1994

(72)Inventor : BENDER ALBERT DR

riority

number : 93 4335426 Priority date : 18.10.1993 Priority country : DE

SELF-GELLING BINDER FOR OFFSET-PRINTING INK HAVING IMPROVED STORAGE STABILITY

tract:

SE: To obtain a self-gelling binder for offset-printing ink excellent in storage stability by using an oil-natural resin acid ester, modified with a phenolic resin.

INTUTION: (A) Natural resins or natural resin acids, (B) monocyclic or polycyclic phenols which are reactional or polyfunctional with respect to oxo compounds, (C) aldehydes or aldehyde acetals, (D) aliphatic or aromatic-aliphatic alcohols having at least two hydroxyl groups, (E) α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acids or their anhydrides and (F) compounds selected from the group consisting of 1-80C carboxylic acid or carboxylic esters having an iodine number of less than 50 g of iodine per 100 g of carboxylic acid or carboxylic ester, and optionally, (G) ethylenically unsaturated hydrocarbon resins are reacted in the presence of cesium compounds at a temperature of 100-300° C, with continuous azeotropic distillation of the water using an entraining agent.

STATUS

of request for examination]

of sending the examiner's decision of rejection]

of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to rejection]

of final disposal for application]

number]

of registration]

of appeal against examiner's decision of rejection]

of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

of extinction of right]

Patent Office is not responsible for any
caused by the use of this translation.

Document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
Shows the word which can not be translated.
Drawings, any words are not translated.

5

9)]

] After storing for at least three months as a solid-state in air, it is oil-soluble natural resin acid ester which has a self-gelling nature solution which does not have muddiness in addition in mineral oil (the boil range of 240-260 degrees C, 72 degrees C of aniline points) and which is denaturalized by phenol resin, and this ester is the following groups;

phenols of the monocycle which is single functionality or polyfunctional about natural resin or a natural resin; B) Aldehyde or aldehyde acetals, aliphatic series - with the hydroxyl group; C) The acid anhydride of alicyclic - or aromatic fatty alcohol; D) Alpha, and beta-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid *****, and F) 100g C1 - C80 carboxylic acid, or the carboxylate which has a carboxylic acid or an aldehyde value fewer than 50g per carboxylate (iodine). It is the temperature which was chosen from the group of temperatures which is within the limits of 100-300 degrees C under existence of H magnesium compound about the compound or group of G ethylene nature unsaturation hydrocarbon resin respectively depending on at least one kind of compound, and the case. Oil-soluble natural resin acid ester which is characterized by being what can be manufactured by reacting it to the bottom of continuous azeotropy distilling off of the reaction water by the **** agent and utilized by the above-mentioned phenol resin.

] The resin ground in the size of **** size after the storage time of six months in the inside of air is mineral oil (boiling ranges). It dissolves in 72 degrees C of aniline points, and is 40 % of the weight. After at 23 degrees C with a concentration solution Natural resin acid ester according to claim 1 which forms the solution shows two or less dynamic loss factor ($\tan \delta$) with the angular velocity per [1-10] second by not becoming or dissociating and by which phenol resin denaturation was carried out.

] In the method of manufacturing the natural resin acid ester according to claim 1 by which phenol resin denaturation was carried out 20 - 80 % of the weight The natural resin of the matter groups A, or a natural resin acid ester, the weight The phenol component of the matter groups B, and 1 - 20 % of the weight the aldehyde component of the matter groups C, or aldehyde acetals -- however Aldehyde - of the matter groups B and C, or a phenol component, It is 65 % of the weight preferably. Are changeable into the condensation product independently manufactured from the compound of the matter matter groups B and C in until. --, 1 - 20 % of the weight The polycondensation product of the matter groups D, 1 - 10 % of the weight alpha of the matter groups E, the acid anhydride of beta-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid *****, 0.1 - 30 % of the weight C1 - C80 carboxylic acid of the matter groups F, or a carboxylate, 0 - 30 % of the weight The hydrocarbon-resin component of the matter G, and 0.01 - 5 % of the weight (calculating as MgO) The magnesium compound of the matter group H 0.01 - 20 % of the weight] on the amount of the whole components A-H for which [, however each weight % to which it makes inactive with a ruble agent are used -- the above-mentioned method characterized by things

4] The manufacture method of the natural resin acid ester according to claim 3 which uses the aliphatic C3 carboxylic acid or carboxylate which has the iodine value of 15g / (iodine) 100g (a carboxylic acid or carboxylate) as component F and by which phenol resin denaturation was carried out.

5] The manufacture method of the natural resin acid ester according to claim 4 by which phenol resin denaturation was carried out using a coconut oil, copra butter, or hydrogenation copra butter as a component F.

6] At least one kind of compound is made to react mutually respectively first by the pressure which was chosen from the group of G and which are the temperature of 100-250 degrees C, and 1-10bar depending on the matter group D and the case. The compound of the matter E is added into reaction mixture within a 100-250-degree C temperature requirement. Subsequently, add the compound of the matter groups D, use it further at which [of a reaction time of the matter groups F of a reaction process] time, and carry out azeotropy distilling off of the reaction mixture.

] The method using [on the printing ink for offset printing and Toppan Printing, and] the natural resin acid
ording to claim 1 by which phenol resin denaturation was carried out.

tion done.]

Patent Office is not responsible for any
caused by the use of this translation.

Document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
Shows the word which can not be translated.
Drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[1 Description of the Invention]

[Background Application] This invention is denaturalized by the carboxylic acid or the ester of that, and phenol resin. In
with using the method and it which manufacture the oil-soluble natural resin acid ester which has the storage
which formed the self-gelling nature solution which dissolved in mineral oil and linseed oil, and has been
d, and this from natural resin, phenols, aldehydes, carboxylic acids or the ester and a magnesium compound
ation agent, and a modifier as a binder resin for offset-printing ink.

[Description of the Prior Art] It is already well-known to manufacture the self-gelling nature binder resin for offset-
ink, without using from mixture with the resultant of natural resin, it and alpha, beta-olefin unsaturated
ic acid or the acid anhydride of that, monocycle formula - or polycyclic formula phenols, aldehydes or alde
and polyhydric alcohol, using a fatty-acid compound and an ethylene nature unsaturation hydrocarbon resin
spensable matter for making this reaction successful is carrying out azeotropy distilling off of using the
um compound which carries out the catalysis of a polycondensation reaction, and the reaction water to proc
opean Patent application public presentation No. 548,506 specification).

Especially the thing included for vegetable oil in the component used is important. It is because the product
melt viscosity which makes handling easy in this case. The oil used by this relation is 100g. It is the semi-d
rying oil which have a per [oil / 50-150g (iodine)] iodine value. The above-mentioned product uses
tion soybean oil as for example, a fatty-acid compound. However, the resin which is this thing and was
tured has the fault that stability is lost at the time of storage, when it ** to air. or [that the gel structure of
is weak after a maximum of eight weeks by this thing already changing, so that it does not dissolve in min
by aging at linseed oil] -- it stops or existing at all or [making it very difficult to use this in practice] -- or
that it is completely impossible

[Problem(s) to be Solved by the Invention] So, even if it ** the technical problem of this invention to air, it is offer
gelling nature synthetic resin which dissolves in mineral oil and vegetable oil, being still stable and leaving
over a long period of time.

[Means for Solving the Problem] The surprising synthetic resin which has these properties especially sets to the
ation reaction for the well-known process of the self-gelling nature binder resin for offset-printing ink, and
n is 100g. It found out being obtained by containing a carboxylic acid, C1 of an iodine value fewer than 50
late (iodine) - C80 carboxylic acid, or a carboxylate.

Therefore, this invention is oil-soluble natural resin acid ester which forms the self-gelling nature solution v
have muddiness in addition in mineral oil (the boil range of 240-270 degrees C, 72 degrees C of aniline p
ch denaturalized by phenol resin, after storing for at least three months as a solid-state in air, and this ester
g matter groups.;

phenols of the monocycle which is single functionality or polyfunctional about natural resin or a natural re
1 B oxo compound, or many rings, C) Aldehydes or aldehyde acetals, aliphatic series - with the hydroxyl g
st two D, The acid anhydride of alicyclic - or aroma fatty alcohol E alpha, and beta-ethylene nature unsatur
lic-acid *****, and F100g C1 - C80 carboxylic acid, or the carboxylate which has a carboxylic acid or an
alue fewer than 50g per carboxylate (iodine), It is the temperature which was chosen from the group of **:
it is within the limits of 100-300 degrees C under existence of H magnesium compound about the common

and, and the case. It is related with the oil-soluble natural resin acid ester which is characterized by being manufactured by making it react to the bottom of continuous azeotropy distilling off of the reaction water by azeotropy and which is denaturalized by the above-mentioned phenol resin.

A which has the following in the compound of the compound groups of the matter groups A-H used previously Natural resin by which natural resin or a natural resin acid especially rosin, a wood rosin, a toll resin of sources was dismutated and which it was partially hydrogenated or was dimerized;

monocycle formula - or polycyclic formula phenols, the thing that is polyfunctional to an oxo compound preferably preferably, especially one of ORUTO - or the para positions or two are reactivity to the phenol hydroxyl in the benzene ring and an aldehyde can add, it is a monocycle formula preferably. - Especially And a 2 ality phenol, For example, phenol, (C1 -C12)-alkylphenols, and aryl - or ARUARU kill phenols, Cresol, 1-phenols, an isopropyl phenol, The p-third butylphenol, a p tert amylphenol, an octyl phenol, and a nonyl phenol, isopropylpropane, a phenylphenol, a cumyl phenol, and phenols and an ethylene nature unsaturation monomer -- addition-product [with styrene an alpha methyl styrene, alpha-chloro styrene vinyltoluene, and a cyclopentadiene];

aldehydes or aldehyde acetals -- desirable -- aliphatic series (C1 -C7)-aldehydes especially various monomers, formaldehyde and the formaldehyde of the state of polymer, an acetaldehyde, a butyraldehyde, and an isobutyraldehyde further -- benzaldehyde, furfural, and glyoxal;

esterification agent which has at least two hydroxyl groups for esterifying a resultant with phenol resin, natural resin or a natural resin acid, Preferably Multiple-valued fatty alcohol especially dihydric alcohol, for example, glycerol, trihydric alcohol, For example, trimethylolethane, a trimethylol propane, and a glycerol, Or tetravalent alcohol, for example, a pentaerythritol, or pentavalent alcohol, for example, the dimerized trimethylol propane or a hexahydric alcohol, for example, the dimerized pentaerythritol, -- especially -- desirable -- glycerol, trimethylol-propane, and trimethylol;

and beta-unsaturated carboxylic acid or the acid anhydride of that -- desirable -- the aliphatic carboxylic acid with atomic numbers 3-22 especially a fumaric acid, a maleic acid, a maleic anhydride, an itaconic acid, an acrylic acid, and an acrylic acid -- especially -- desirable -- maleic-anhydride;

C1 - C80 carboxylic acid, or the carboxylate of a carboxylic acid or an iodine value fewer than 50g per 100g (iodine), Preferably The carboxylic acid of C3 -C30, for example, butanoic acid, an isononoic acid, lauric acid, a BASA tech acid, hydroxy stearin acid, especially the monomer that may be hydrogenated partially, The fatty acid of a dimer and a trimer, a carboxylate, for example, the ethyl ester of the above-mentioned acid, or glycerol ester, A coconut oil, copra butter (copra butter), or hydrogenation copra butter, Palm oil (dika butter), Chinese vegetable tallow, haze wax, or epoxidation soybean oil, It is 100g preferably. 30g of lauric acid It is especially 15g the bottom. The carboxylate of a lower iodine value, for example, the ester of a monofatty acid and polyhydric alcohol, ester with a glycerol, and especially ester with hydrogen value copra butters, and nontageous.;

the copolymer of the ethylene nature unsaturation hydrocarbon resin for resin denaturation, the thing from which consists of a monochrome unsaturation, and/or C5 of the poly unsaturation - the C9-hydrocarbon especially styrene, the cyclopentadiene, the indene, the cumarone and styrene of ethylene nature preferably or an ethylene nature unsaturation hydrocarbon resin, and the compound of the matter groups A.;

alkaline compound especially an oxide, a hydroxide or a salt with an organic acid especially a carbonate, acetate, formate, and an oxalate.

This invention relates also to the manufacture method of oil-soluble natural resin acid ester of having denaturalized by phenol resin, by making Components A-H react. In this relation, the rate of each component on the whole quantity of the components A-H to be used 20 - 80 % of the weight It is 30 - 75 % of the weight preferably. It is 35 - 60 % of the weight especially. The natural resin or the natural resin acid of the matter group A is 15 - 40 % of the weight preferably. It is 20 - 35 % of the weight especially. The phenol component of the matter group B, and 1 - 20 % of the weight desirable -- three to 10 amount % -- especially -- 5 - 10 % the aldehydes of the matter group C, or aldehyde acetals [-- however it is desirable 1:0.9 to 1:4.5 and the monomer ratio of the phenol component B and the aldehyde component C is within the limits of 1:1 to 1:4.5 in the case of a request -- all of the aldehyde component of the matter groups B and C, or phenol components -- desirable -- 65 % of the weight up to -- is changed to the condensation product of the state of the phenol resin, and is denaturalized from the compound of the component of the matter groups B and C, or a novolak -- 1

alpha of the matter group E, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, or the acid anhydride of that, the weight It is 3 - 15 % of the weight preferably. It is 5 - 10 % of the weight especially. C1 - C80 carboxylic acid, or the carboxylate of the matter group F, 0 - 30 % of the weight desirable -- 1 - 25 % of the weight especially -- 2 - 10 % of the weight The hydrocarbon-resin component of the matter group G, and 0.01 - 5 % of the weight is 0.3 - 3 % of the weight preferably. It is the magnesium compound of 0.4 - 0.8% of the weight (calculated on the matter group H especially).

For the azeotropic distillation of the reaction water to produce, it is 0.01 - 20 % of the weight on the basis of quantity of Components A-H. It is 0.1 - 5 % of the weight preferably. Inactive adds a ruble agent. aliphatic saturation in which the inactive **** agent to be used has the atmospheric pressure boiling point below 100 °C preferably, or an aromatic hydrocarbon, for example, alkanes, -- and mixture with a hexane or Deccan and an aliphatic hydrocarbon, for example, PETORORIUMU spirit, the ****ing mineral oil fraction, toluene, or especially preferably advantageous

Each component is in a solution state, or is made to react by the 140-260-degree C temperature requirement by 110-280 degrees C 100-300 degrees C with a non-solvent preferably. All the mixture of all the component is made to react for this purpose, each component is introduced first, and **** supply of the remaining components is carried out between reactions.

A reaction makes the natural resin or the natural resin acid of the matter group A react within a 130-190-degree C temperature requirement as preferably as alpha of the matter group E, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, or the acid anhydride of that. Or a phenol and an aldehyde are exchanged completely partially. next, the phenol component of the matter group B and the aldehyde component of the matter group C -- 50-160 degrees C under the use of a basic catalyst from phenols and aldehydes by the well-known method It mixes with the condensation product manufactured separately [it is desirable and] under an ordinary pressure or the heightened pressure at the temperature of 60-100 degrees C. And the polyol component of the matter group D, C1 - C80 carboxylic acid, or the carboxylate of the matter group F, Depending on the case, it reaches with the hydrocarbon-resin component of the matter group G, and mixes with the magnesium compound of the matter group H. first this mixture And 100-160 °C, It is advantageous to make react, make and carry out under the pressure of 1-5bar especially preferably [and] at the temperature of 110-160 degrees C one to 10 bar. Atmospheric pressure can be used when using formaldehyde condensation product manufactured separately.

When manufacturing the condensation product of the phenol component B and the aldehyde component C or D, especially a different reaction process from the above-mentioned method is desirable. Because, 100-260 °C of hydrocarbon resins H of the matter group G are made to react by the pressure of 1.5-5bar preferably or with the temperature of 110-160 degrees C in the first stage in this method depending on the natural resin of matter group A or a natural resin acid, the aldehyde component of the matter group C, the magnesium compound of matter group H, and the case. Next, 100-250 degrees C of mixture obtained are made to react within a 160-200-degree C temperature requirement preferably with alpha of the matter group E, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, or the acid anhydride of that. Subsequently, the polyol component of the matter group D is added. After being able to add the carboxylic-acid component of the matter group F at which [of reaction sequence] time, being just alike in [weight / of a reaction] by this method or adding alcohol depending on the case, it can be used for the first time. Next, the inactive organic solvent which heats preferably 190-300 degrees C of reaction mixture in temperature 160 degrees C, and can act as a **** agent for the azeotropic distillation of water with reaction mixture into reaction mixture. In this case, the reaction water to produce is continuously removed from reaction mixture by azeotropic distillation. As for a **** agent, circulating through a water separator preferably is advantageous. Azeotropic distillation continues until formation of reaction water is completed. The resin obtained has the desirable acid number [smaller than 50mg (KOH) / g (resin)] smaller than 30mg (KOH) / g (resin). Next, except for a **** agent, it leaves by the ordinary pressure in that case by distillation, and finally, it is in the reduced pressure state of 1000 to 0.1 mb and carries out at the temperature to 280 degrees C preferably to 300 degrees C especially 1000 to 0.1 mb. The mixture is cooled to a room temperature and the natural resin acid ester which denaturalized by phenol is finally obtained as a solid-state resin.

Advance of the condensation reaction in the synthetic process of this invention is supervised with the acid number of reaction mixture. For example, as for the acid number of the resin mixture measured by the method of ASTM D 155, it is desirable that it is to 200mg(KOH) / g (resin) first. It continues until the acid number falls in advance, and then it is carried out azeotropically distilling off of the water, and it reaches the final state of a resin.

by distillation under reduced pressure by the culmination by distillation next. By the **** agent dissolving product satisfactory in many cases, it is advantageous to leave the **** agent or a part of it into an end product causing disturbance or damage to the use of the end product, and it obtains. In the case of the resin of the aromatic molecules, it is very advantageous to leave [of the high melting point] a **** agent, and it obtains. By **** ing, by melt viscosity and the melting point falling, when processability is remarkably improved so that the solubility to the inside of mineral oil may be given, it is advantageous and obtains. On the other hand, it is a to add mineral oil to a resin melt. This brings about much possibility used as a solution from a solid-state resin to a liquefied resin / mineral oil-varnish. Furthermore, it is also preferably possible to add another compound to those between actual reactions which optimizes compatibility later. A monomer or oligomer, for example, monomer, styrene or polymer, for example, phenol resin, an alkyd resin, polyester, polystyrene, or those mixture are an example of a suitable compound.

The product property that the natural resin of a different source is obtained since composition is different matters about viscosity. However, manufacture may suit each natural resin by changing the concentration of each component slightly.

The molecular weight of the resin of this invention can measure the resin solution which dissolved the resin in tetrahydrofuran (THF) by the well-known method with a gel permeation chromatography using a polystyrene-hydroxystyrene transparency measuring device. From the measurement result obtained, the average molecular weight (weight-average molecular weight) of the resin of this invention is preferably larger than 5000, and an upper limit does not have it. However, molecular weight M_w It is preferably advantageous 5000-100,000, and that it is especially within the limits 10,000.

The resin of this invention has the compatibility to advantageous mineral oil especially. In order to measure oil compatibility of the resin of this invention, and the transparent solubility to mineral oil, in any case, it is in standard mineral oil (240-270 degrees C of boiling ranges, 72 degrees C of aniline points) at 180 degrees C 40 % of the weight. A resin solution with transparent concentration is obtained and this solution is cooled to 40 degrees C, and it titrates with the same mineral oil until muddiness occurs under stirring in a degree (cloud point). The resin of 1 weight section in the cloud point and the mineral oil x weight section which exists in a solution of compatibility or full dissolution last point. As for this resin, it is desirable that the phenomenon of muddiness is not shown in the range of the resin of 1 weight section to the mineral oil of 3 - 5 weight section. When mineral oil other than the examination oil (mineral oil PKW F4/7 : 240-270 degrees C of boiling ranges, 72 degrees C of aniline points of Haltermann) of the standard used here, the numeric values measured about mineral oil compatibility may differ.

In order to measure the viscoelasticity which is the standard of gel structure, the phenol resin denaturation resin acid ester of this invention which is self-gelling nature in mineral oil first It mixes with the above-mentioned mineral oil as an oil for an examination by the resin / mineral oil-weight ratio of 1:1.5 for 30 minutes at 40 degrees C. It cools to a room temperature and is 40 % of the weight among mineral oil. Carry out by forming gel from resin solution, and it converts into gel. And a dynamic loss factor ($\tan \delta$) is measured in 23 degrees C deflection angle of 10 degrees, and 0.05-5Hz sweep frequency (frequency sweep) with an oscillating rotation meter (it has the RV20/CD100 type of Haake, and PK20 measuring device). The value measured by angular frequency within the limits per 1 - 10 seconds is [under from 3] below 1.5 under from 2 especially preferably. When the mineral oil or other measurement conditions other than the oil for an examination used here, $\tan \delta$ measurement may change slightly.

In order to measure storage stability, a resin is mechanically ground in **** size, and it stores on a board in a certain concentration of the resin which a resin dissolves in mineral oil, and the gel obtained is measured by the above-mentioned method as a function of storage time. In air, for at least three months, preferably, after storing especially the oil-soluble natural resin acid ester of this invention by which phenol resin denaturation was carried out in a solid state over the period of at least eight months, it forms a self-gelling nature solution without the muddiness of the above-mentioned dynamic loss factor for at least six months.

Furthermore, this invention is using it as a binder resin in the printing ink for offset printing which uses the above-mentioned invention as a binder resin, and can use it very advantageous by the gel especially as a gel varnish, and Top

le] The following examples explain this invention still in detail.

27g called natural resin or natural resin acid commercial resin -- an agitator, a thermometer, and dropping -- the 2l. multi-neck-flask equipped with the funnel, the reflux condenser, and the supply pipe which can be - fusing -- 28.3g **** supply of the maleic anhydride is carried out into the 160-degree C resin melt of ture. After exothermic reaction is suppressed certainly, reaction mixture is maintained at 160 degrees C for hour. Next, 308g A nonyl phenol and 111g Soybean-oil [iodine value: 130g/(iodine)100g (oil)] and 74.2g (ie pentaerythritol and the 30ml xylene were made to suspend A magnesium oxide is dropped into mixture at C, temperature is fallen to 110 degrees C, and it is 78g. A paraformaldehyde is added and mixture is stirred rees C for 1 hour. Temperature is raised to 130 degrees C over 20 minutes next, and a phenol resol begins to ler removal of water. Reaction temperature is maintained at 2 more hours and 130 degrees C, reflux cooling d with an azeotropy water separator after that, a xylene is supplied to the latter, azeotropic distillation extra r produced in a condensation reaction from reaction mixture, and it is removed. Subsequently, reaction ture being continuously raised to 250 degrees C over 4 hours, and removing water by azeotropic distillation d until water stops already arising, and reaction mixture reaches the acid number of 23mg (KOH) / g (react). Subsequently, a **** agent is removed from reaction mixture by distillation at the same temperature, and s taken as the reduced pressure state of 60mbars in 30 minutes. When vacuum distillation is completed, reac is cooled to a room temperature. 962g A ***** BAIDAN resin is obtained as a glassy solidification melt an carry out [powder]-izing and has the 126-degree C melting point. The solution which dissolved the resi section in the above-mentioned mineral oil of the five sections is a stable transparent solution, and, so, the bility is better than 1:5. The average molecular weight when measuring with a gel permission chromatograp The reaction time for manufacture is 16 hours.

as the tandelta value of 1.3.

Even after storing for six months in air, this resin dissolves under the above-mentioned conditions, without the residue, and forms stable gel with the tandelta value of 1.3. This resin fits manufacture of offset-printing ch.

In the autoclave equipped with example 5 agitator which can be heated, it is 467g. It is 60g about rosin. It fuses with a commercial hydrocarbon resin. 308g A ** nonyl phenol and 6g It is 78g at a magnesium oxide and 1 C. A paraformaldehyde is added to this melt. Subsequently, an autoclave is sealed, and it is made the ture of 140 degrees C, and is made ** of 3bar. A melt is made into 160 degrees C, carrying out pressure operation 2 hours after, combining with a rise condensator, and distilling off water. It is 28g at this temperature stirring the melt which changed the maleic anhydride with high viscosity over 30 minutes and equalizing ently, 180 degrees C -- heating -- and 74g a pentaerythritol -- and -- subsequently -- 60g Hydrogenation cop introduced into the bottom of stirring. Subsequently, reaction temperature is raised to 250 degrees C, and the water produced from 230 degrees C is distilled off with a water separator using the xylene as a **** agent. The acid number of 23mg (KOH) / g (resin) is attained, by distilling off a **** agent for 30 minutes under pressure by 60mbars in the last stage, a reaction is ended and a solid-state resin is isolated. It dissolves in oil under the conditions shown in the example of comparison, and the gel which has tandelta of 1.2 is obtained. Even after storing for six months in air, this resin dissolves under the above-mentioned conditions, without the residue, and forms stable gel with the tandelta value of 1.2. This resin fits manufacture of offset-printing ch.

tion done.]